

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-172256

(43)Date of publication of application : 29.07.1987

(51)Int.Cl. G01N 27/46  
G01N 27/12

(21)Application number : 61-015223 (71)Applicant : FIGARO ENG INC

(22)Date of filing : 27.01.1986 (72)Inventor : YAMAZOE NOBORU  
MIURA NORIO

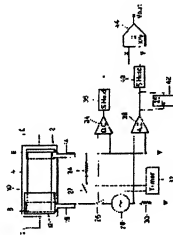
## (54) APPARATUS FOR DETECTING PROTON CONDUCTOR GAS

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain output proportional to the concn. of a gas and to enable the compensation of the humidity dependence of output, by constituting a gas sensor by connecting an ionizing electrode and a reference electrode to a proton conductor and shortcircuiting both electrodes to detect a short-circuited current.

**CONSTITUTION:** An ionizing electrode 6 comprising a metal such as Pt, Rh, Ir, Pa, etc., or oxide thereof and a reference electrode 8 comprising a platinum film and covered with a current supply limiting shield are connected to a proton

conductor 4. The ionizing electrode 6 generates a proton from combustible gas through electrode reaction and the reference electrode 8 receives the proton from the conductor 4 to react said proton with oxygen to discharge the same as water. Switches 22, 26 are alternately turned ON and OFF through a timer 32. A short-circuit current is inputted to a divider circuit 44 through a resistor 24, a DC amplifier 34 and a sample holding circuit 36 while the output (electric conductivity) of the resistor 30 is inputted to the circuit 44 through an AC amplifier 38, a power series circuit 42 and a sample holding circuit 40 and the



ratio of the short-circuit current and electric conductivity is taken out to obtain output  $V_{out}$ .

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision  
of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for  
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑪ 公開特許公報(A) 昭62-172256

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月29日

G 01 N 27/46  
27/12A-7363-2G  
B-6843-2G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 プロトン導電体ガス検出装置

⑮ 特 願 昭61-15223

⑯ 出 願 昭61(1986)1月27日

⑰ 発 明 者 山 添 昇

春日市松ヶ丘4丁目32番地

⑱ 発 明 者 三 浦 則 雄

福岡市中央区平尾3丁目17番地5号 城南ハイツ301号室

⑲ 出 願 人 フィガロ技研株式会社

笑面市船場西1丁目5番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 塩 入 明

## 明 細 書

発明の名称 プロトン導電体ガス検出装置

特許請求の範囲

(1) プロトン導電体と、

雰囲気中の可燃性ガスを電極反応により分解してプロトンを生成させ、このプロトンを実質的にプロトン導電体中に供給するためのイオン化電極と、

プロトン導電体からプロトンを収受し、雰囲気中の酸素と反応させて水として排出するための参照電極とを有する、プロトン導電体ガスセンサと、

このガスセンサのイオン化電極と参照電極とを短絡させて、この間の短絡電流を検出するための電流検出手段、とを有するプロトン導電体ガス検出装置。

(2) プロトン導電体と、

雰囲気中の可燃性ガスを電極反応により分解してプロトンを生じさせ、このプロトンを実質的にプロトン導電体中に供給するためのイオン化電極と、

プロトン導電体からプロトンを収受し、雰囲気中の酸素と反応させて水として排出するための参

照電極とを有する、プロトン導電体ガスセンサと、

このガスセンサのイオン化電極と参照電極とを短絡させて、この間の短絡電流を検出するための電流検出手段と、

このガスセンサのイオン化電極と参照電極間の内蔵抵抗を検出するための抵抗検出手段、とを有するプロトン導電体ガス検出装置。

(3) 特許請求の範囲第2項記載のガス検出装置において、

前記電流検出手段は、イオン化電極と参照電極との間に接続した、電流検出用スイッチと電流検出用負荷との直列片を有し、

かつ前記抵抗検出手段は、イオン化電極と参照電極との間に接続した、抵抗検出用スイッチと交流電源と抵抗検出用負荷との直列片を有することを特徴とする、プロトン導電体ガス検出装置。

(4) 特許請求の範囲第3項記載のガス検出装置において、

前記電流検出用スイッチと抵抗検出用スイッチとを交互にオン・オフさせるための、制御手段を

設けたことを特徴とする、プロトン導電体ガス検出装置。

(5) 特許請求の範囲第2項記載のガス検出装置において、

前記抵抗検出手段の出力から湿度を検出するように構成したことを特徴とする、プロトン導電体ガス検出装置。

(6) 特許請求の範囲第2項記載のガス検出装置において、

前記イオン化電極の電極材料は、白金、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウムの金属、およびこれらの金属の化合物からなる群の少なくとも一員であることを特徴とする、プロトン導電体ガス検出装置。

(7) 特許請求の範囲第6項記載のガス検出装置において、

前記参照電極は、通気性制御材料により露点とシールドされていることを特徴とする、プロトン導電体ガス検出装置。

(8) 特許請求の範囲第7項記載のガス検出装置

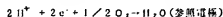
この検出装置の出力はガス濃度の対数に比例する。たとえば水素の場合、濃度が10倍に増すと出力は140mv増大する。しかし出力がガス濃度の対数で定まるため、出力の濃度依存性は低い。従って定量的なガスの検出は困難である。

[発明の要旨]

本発明の課題は、ガス濃度に比例した出力を得ることに在る。また併合発明では、これに加えて出力の湿度依存性を減少させることを課題とする。

[発明の構成とその作用]

本発明では、プロトン導電体にイオン化電極と参照電極とを接続し、プロトン導電体ガスセンサとする。イオン化電極では、雰囲気中の可燃性ガスを分解してプロトンを導電体中に供給する。一方参照電極では、導電体からプロトンを収受し、雰囲気中の酸素と反応させ水として排出する。この電極反応は例えば水素の場合、主として次の反応からなる。



において、

前記参照電極の電極材料は、白金、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウムの金属、およびこれらの金属の化合物からなる群の少なくとも一員であることを特徴とする、プロトン導電体ガス検出装置。

発明の詳細な説明

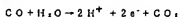
[発明の利用分野]

本発明はプロトン導電体を用いたガス検出装置に関し、より詳細には水素や一酸化炭素、アースン、シラン等の可燃性ガスの検出装置に関する。本発明は更に詳細には、空気等の酸素を含有する雰囲気中でのこれらのガスの検出装置に関する。

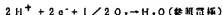
[従来技術]

特開昭60-7358号は、プロトン導電体に白金電極と短電極とを接続し、両者間に生ずる起電力からガスを検出する装置を開示している。この装置は室温で動作し、水素や一酸化炭素等のガスを検出できる。

また一酸化炭素の場合、主として次の反応が起こる。



(イオン化電極)



ここでイオン化電極と参照電極とを電流計等の低インピーダンスの負荷を介し接続する。負荷は、原則としてプロトン導電体よりも低インピーダンスのものを用いる。なおプロトン導電体のインピーダンスは、通常1~200KΩ程度である。

負荷を流れる電流(以下短絡電流)の値は、導電体を流れるプロトン電流や、イオン化電極と参照電極での水素等の反応速度に匹敵したものとなる。そして実験によれば、この電流は水素や一酸化炭素、アースン、シラン等のガスの濃度に比例し、電流の値からこれらのガスを検出できる。これ以外のガス、例えばエタノールの場合は、出力は水素の場合の1/100以下となる。またメタンやプロパン等のガスには殆ど感度を示さない。

短絡電流は、雰囲気中の湿度、特に相対湿度に依

存し、湿度と共に増大する。一方センサの内部抵抗も湿度に依存し、湿度と共に減少する。このことは、センサの短絡電流と内部抵抗との間に密接な関係が有ることを示唆する。そして短絡電流による検出では、湿度の変動により誤差が生ずる。

内部抵抗を交流流を用い短絡電流と別個に測定すれば、湿度による検出誤差を補償することが出来る。水素やアースン、シランの場合、短絡電流と内部抵抗との湿度依存性はほぼ等しく、電流と抵抗との積を用いれば正確に補償できる。一般化炭素の場合、短絡電流は内部抵抗よりも鋭く湿度に依存するので、内部抵抗のべき乗と電流との積等で補償するのが好ましい。また更に正確に補償するには、短絡電流と内部抵抗とに対する一般化炭素濃度の値をROM等のメモリーに記憶させて検出するのが良い。

【実施例】

（基本構成）

第1図、第2図の実施例において、(2)はプロトン導電体ガスセンサ、(4)はプロトン導電体、

の電極で、雰囲気中の水素等のガスを電極反応により分解し、プロトンを生じさせるためのものである。ここでは電極材料として、白金粉末80wt%と、コバルト原子を配位したテトラフェニルボルフィリン(Co-TPP)20wt%の混合物を用いる。ボルフィリンは水素を触媒して除去すると共に一般化炭素の吸着を促進し、一般化炭素への相対感度を高める。ボルフィリンは、ヘモグロビン等の酵素の活性中心として知られる有機化合物で、容易に金属と配位化合物を形成する。なおボルフィリンの触媒作用は周知であり（例えば特許26巻6号43頁1984年）、フタロシアニン等の類似化合物に代えても良い。もちろんボルフィリンは用いなくとも良い。

イオン化電極(6)としては、白金以外に、ロジウムやイリジウム(存在状態は主として金属)、ルテニウム、パラジウム(存在状態は主として金属化合物)、等が好ましい。またイオン化電極(6)には、 $\text{LaNiO}_3$ に白金を混合したもの等の、ペロブスカイトも用いることが出来る。なお電極

即ち主たるキャリアーがプロトンである導電体、である。(6)はイオン化電極、(8)は参照電極、(10)は絶縁基板、(12)は通気制限シールド、(14)、(16)はそれぞれリード線である。

プロトン導電体(4)には、アンチモン酸( $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $n$ は通常2程度)、リン酸ジルコニウム( $\text{H}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、1-2モルプロリン酸( $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $n$ は通常30程度)、リン酸水素ウラニル4水塩( $\text{H}_4\text{UO}_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、ナフィオン(Nafion Nafionはデュポン社の商標で、スルホン化ペルフルオロカーボン)等の任意のものをを用いることが出来る。

これらの物質は、単独で、あるいは2種のを混合して、また有機バインダーや無機絶縁体等と混合して用いる。ここでは、20wt%の4フッ化ポリエチレンをバインダーとして混合したアンチモン酸を用いた。他のプロトン導電体を用いる場合も、結果は同様である。なおアンチモン酸の合成に付いては後述する。

イオン化電極(6)は基板(10)に付着した膜状

(6)は、単なる白金線等としても良い。

参照電極(8)は単独の白金線からなり、導電体(4)からプロトンを受け取り、雰囲気中の酸素と反応させて水を生成させる。参照電極(8)には、プロトンと酸素とを反応し得る任意の電極が用い得る。好ましいものには、反応活性の高いロジウムやイリジウム、ルテニウム、パラジウム、導電性ペロブスカイト等が有り、これ以外に銀や金、酸化第2銅等も用い得る。この電極(8)も単なる白金線等としても良い。

通気制限シールド(12)は参照電極(8)を覆うエポキシ樹脂からなり、参照電極(8)へは、導電体(4)やシールド(12)のわずかな通気性を利用して酸素や水が出入りする。シールド(12)は、参照電極(8)とイオン化電極(6)との間にガス濃度の差を生じさせ、導電体(4)にプロトン電流を生じさせる。参照電極(8)では、通気性が制限されていることと、この電極が室温でもガスの酸化活性を持つことのため、ガス濃度は周囲の雰囲気よりも低下する。なおシールド(12)は通気性のセラミッ

ク等としても良い。

(22)は電流検出用スイッチ、(24)は500Ω程度の電流検出用抵抗、(26)は抵抗検出用スイッチ、(28)は20Hz~100KHz程度の交流電源、(30)は抵抗検出用の負荷抵抗である。スイッチ(22)、(26)は、制御用のタイマ(32)により、例えば10ms程度の間隔で交互にオン・オフする。電流検出用抵抗(24)の出力は、センサ(2)の短絡電流を意味する。また交流電源(28)により直流と交流とを分離するので、抵抗検出用抵抗(30)の出力は電気伝導度を意味する。なおスイッチ(22)、(26)を設けず、短絡電流と内部抵抗とを同時に取り出しても良い。

短絡電流を直流増幅器(34)で増幅し、サンプルホールド回路(36)でホールドする。電気伝導度を交流増幅器(38)で増幅し、サンプルホールド回路(40)でホールドする。なお一酸化炭素の場合、2.5乗程度のべき乗回路(42)でべき乗したものをホールドする。短絡電流と電気伝導度等との比を除算回路(44)で取り出し、ガス濃度

D(52)とする。このシールド(52)は通気抵抗として作用する。

第4図のセンサ(72)では、ディスク状に成型したアンチモン酸(74)を用いると共に、参照極(8)側をエポキシ樹脂のシールド(82)で覆う。(センサの特性)

以下に第1図の実施例について、室温の空気中での特性を示す。なお第3図、第4図の場合も、特性はほぼ等しい。

第5図に、室温(27℃)での短絡電流とガス濃度との関係を示す。出力は水素と一酸化炭素の濃度に比例する。しかし出力は相対湿度により変化し、特に一酸化炭素でこの変化が大きい。

第6図に、1000ppmの水素中での短絡電流、センサの内部抵抗(Rs)、および短絡電流と内部抵抗との値(Vout)を示す。短絡電流と内部抵抗は湿度により変化する。変化は逆向きで、その大きさは等しい。そしてこれらの値(Vout)は湿度に依存しない。

第7図に、27℃の空気中での1000ppmの

に比例し湿度の影響を補正した出力(Vout)を得る。

(アンチモン酸)

三酸化アンチモン( $Sb_2O_3$ )に15倍当量の過酸化水素水を加え、度はん下で60℃まで昇温させる。昇温後30分程度でアンチモンの3価から5価への酸化が始まり、溶液は淡黄色の蛍光を呈しめず。蛍光が消えるまで60℃に保ち、その後80~100℃にて30時間保つ。この過程でアンチモン酸が白色に沈殿する。沈殿をろ過し、水を加えて遠心分離し、乾燥させてアンチモン酸試料を得る。

アンチモン酸は $Sb_2O_3 \cdot 2H_2O$ の組成を示し、500℃まで分解しない。従って実施例のセンサ(2)、(22)等は500℃以下、好ましくは300℃以下であれば用いることが出来る。

(他のセンサ)

第3図のセンサ(52)では、プレス成型した導電体(54)を用いると共に、一方の面を厚さ0.2~0.4mm程度のアンチモン酸で覆い、シール

一酸化炭素に対する短絡電流、短絡電流と内部抵抗との値( $I \cdot R_s$ )、および内部抵抗の2.5乗と短絡電流との値( $V_{out}$ )を示す。短絡電流の湿度依存性は大きいが、内部抵抗の2.5乗により補償することができる。

第8図に、室温での各濃度の一酸化炭素に対する応答特性を示す。

ポルフィリンによる水素と一酸化炭素への感度の変化を表1に示す。雰囲気は相対湿度72%の室温中で、添加量は質量%単位である。

表 1 (ポルフィリンの効果)

PI (%)	Co-TTP (%)	短絡電流	☆1
		H <sub>2</sub>	CO
100		2	0.4
80	20	1 (STD)	1.3
50	50	0.3	0.1
30	70	0.1	0.1

☆1 ガス濃度は各1000ppm。

(他の実施例)

第9図に、浴沸かし器(100)の不完全燃焼

の検出例を示す。この実施例では、センサ(2)を排ガスにより100で程度に加熱して用いる。また排ガス中の水蒸気濃度はほぼ一定なので、センサの短絡電流をそのまゝ出力とする。さらに排ガス中の水素と一酸化炭素との比が一定であることを考慮し、イオン化極(6)にはポルフィリンを加えていない。この検出例の特色は、検出部での消費電力を軽減することに有る。

図において(102)はバーナー、(104)はバーナー(102)のコック、(106)は熱交換器で、その上方にセンサ(2)を設ける。(108)は着火検出用の熱電対で、装置の電源を兼ねる。(110)は保安用の常閉型電磁弁、(112)はそのソレノイドである。また(114)、(116)トランジスタである。

ここでバーナー(102)が正常に燃焼していると、熱電対(108)の出力により電磁弁(110)は開いている。またセンサ(2)の出力は1.5μA程度である。不完全燃焼が生じると、排ガスには1000ppm程度の水素や一酸化炭素が発生し、

センサ(2)からは15μA程度の出力が生じる。この電流で2つのトランジスタ(114)、(116)を動作させ、熱電対(108)の出力をショートして、電磁弁(110)を閉じる。

[発明の効果]

本発明のプロトン導電体ガス検出装置では、ガス濃度に比例した出力が得られる。さらに併合発明では、出力の強度依存性を補償することができる。

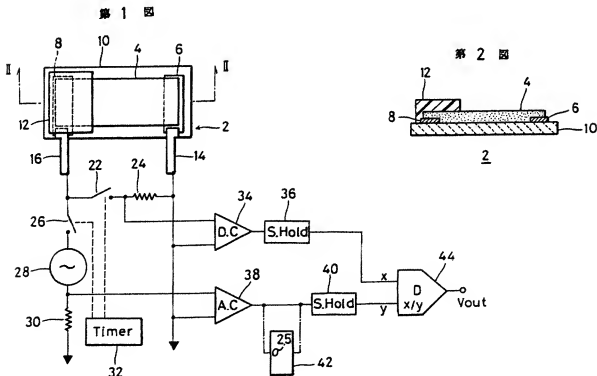
図面の簡単な説明

第1図は実施例の回路図、第2図は第1図のⅡ-Ⅱ方向断面図、第3図、第4図は、炭素網のガスセンサの断面図である。第5図～第8図は実施例の特性図、第9図は炭素網の一部切り欠き部付き正面図である。

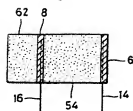
特許出願人

フィガロ技術株式会社

代理人 弁理士 (8583) 堀 明

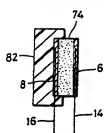


第 3 図



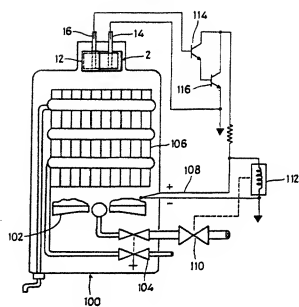
52

第 4 図

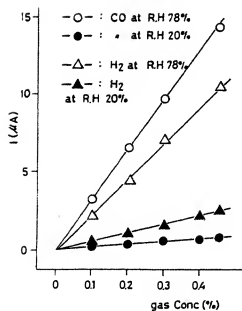


72

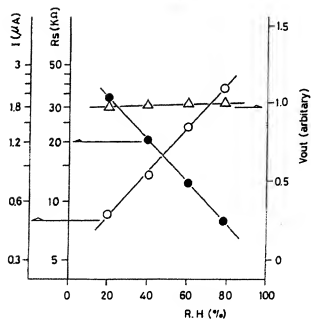
第 9 図



第 5 図

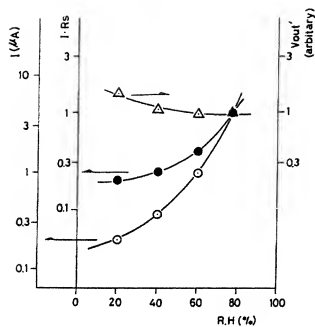


第 6 図





第 7 図



第 8 図

